

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-151866

(43)Date of publication of application : 05.06.2001

---

(51)Int.Cl. C08G 59/62  
C08K 3/20  
C08K 3/36  
C08L 63/00  
H01L 23/29  
H01L 23/31

---

(21)Application number : 11-339932

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 30.11.1999

(72)Inventor : OGATA MASAJI  
KOJIMA HIROOKI  
KAWADA TATSUO  
KANEYASU TETSUO  
HORIE TAKAHIRO

---

(54) EPOXY RESIN MOLDING COMPOUND FOR SEALING USE AND ELECTRONIC PART DEVICE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject epoxy resin molding compound with slight variance in characteristics including moldability such as flowability, curability and releasability, adhesivity and mechanical properties at high temperatures such as flexural strength and flexural modulus, excellent in storage stability, and to provide an electronic part device equipped with elements sealed with the above epoxy resin molding compound.

SOLUTION: This epoxy resin molding compound essentially comprises (A) an epoxy resin, (B) a curing agent, (C) a curing promoter and (D) 78-96 wt.% of an inorganic filler which is fused silica having the following characteristics: (a) average particle size is 1-30  $\mu$ m, (b) the fraction  $\geq 100 \mu$ m in particle size accounts for  $\leq 0.1$  wt.% of the whole filler, (c) for  $\geq 60$  wt.% of the intermediate fraction except both the coarse and fine particle fractions, gives such a particle size distribution as to be 0.60-1.00 in the gradient n when plotted in a RRS particle size line diagram, (d) specific surface area is  $\leq 5$  m<sup>2</sup>/g, and (e) silanol group concentration on the surface is  $\leq 1.5$ /nm<sup>2</sup>. The other objective electronic part device is such as to be equipped with elements sealed with the above epoxy resin molding compound.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2001-151866

(P 2001-151866A)

(43) 公開日 平成13年6月5日(2001. 6. 5)

(51)Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)		
C 0 8 G	59/62	C 0 8 G	59/62	4J002	
C 0 8 K	3/20	C 0 8 K	3/20	4J036	
	3/36		3/36	4M109	
C 0 8 L	63/00	C 0 8 L	63/00	C	
H 0 1 L	23/29	H 0 1 L	23/30	R	
審査請求	未請求	請求項の数 7	O L	(全 9 頁)	最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-339932

(22) 出願日 平成11年11月30日(1999. 11. 30)

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 尾形 正次

茨城県結城市大字鹿窪1772-1 日立化成

工業株式会社下館事業所内

(72) 発明者 幸島 博起

茨城県結城市大字鹿窪1772-1 日立化成

工業株式会社下館事業所内

(74) 代理人 100071559

弁理士 若林 邦彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 封止用エポキシ樹脂成形材料及び電子部品装置

(57) 【要約】

部品装置。

【課題】流動性、硬化性、離型性等の成形性、接着性、高温における曲げ強度、曲げ弾性率等の機械的特性などの特性変動が少なく、貯蔵安定性に優れた封止用エポキシ樹脂材料、及びこれにより封止した素子を備えた電子部品装置を提供する。

【解決手段】 (A) エポキシ樹脂、 (B) 硬化剤、 (C) 硬化促進剤、及び (D) 無機充填剤を必須成分とし、無機充填剤 (D) が、

- 平均粒径が  $1 \sim 30 \mu\text{m}$ 、
- 粒径  $100 \mu\text{m}$  以上の成分が 0.1 重量% 以下、
- 粗粒画分及び細粒画分を除いた中間画分の 60 重量% 以上が RRS 粒度線図にプロットしたときの勾配  $n$  が  $0.60 \sim 1.00$  の粒度分布、
- 比表面積が  $5 \text{ m}^2/\text{g}$  以下、及び
- 表面のシラノール基濃度が  $1.5 \text{ 個}/\text{nm}^2$  以下の熔融シリカであって、無機充填剤 (D) の配合量が封止用エポキシ樹脂成形材料に対して 78~96 重量% である、封止用エポキシ樹脂成形材料、及びこの封止用エポキシ樹脂成形材料により封止された素子を備えた電子

**【特許請求の範囲】**

**【請求項 1】** (A) エポキシ樹脂、(B) 硬化剤、(C) 硬化促進剤、及び (D) 無機充填剤を必須成分とし、無機充填剤 (D) が、

- a. 平均粒径が  $1 \sim 30 \mu\text{m}$ 、
- b. 粒径  $100 \mu\text{m}$  以上の成分が 0.1 重量%以下、
- c. 粗粒画分及び細粒画分を除いた中間画分の 60 重量%以上が RRS 粒度線図にプロットしたときの勾配  $n$  が  $0.60 \sim 1.00$  の粒度分布、
- d. 比表面積が  $5 \text{ m}^2/\text{g}$  以下、及び
- e. 表面のシラノール基濃度が  $1.5 \text{ 個}/\text{nm}^2$  以下の溶融シリカであって、その配合量が封止用エポキシ樹脂成形材料に対して 78～96 重量%である、封止用エポキシ樹脂成形材料。

**【請求項 2】** (A) 成分がビフェニル型エポキシ樹脂を含有する請求項 1 記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

**【請求項 3】** (B) 成分がフェノール・アラルキル樹脂を含有する請求項 1 又は請求項 2 記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

**【請求項 4】** (C) 成分の硬化促進剤が有機リン化合物である請求項 1～3 のいずれかに記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

**【請求項 5】** 陰イオン交換体 (E) をさらに含有する請求項 1～4 のいずれかに記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

**【請求項 6】** (E) 成分の陰イオン交換体がハイドロタルサイト、及び/又はアンチモン、ビスマス、ジルコニウム、チタン、スズ、マグネシウム及びアルミニウムから選ばれる元素の含水酸化物の少なくとも 1 種である請求項 5 記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

**【請求項 7】** 請求項 1～6 のいずれかに記載の封止用エポキシ樹脂成形材料により封止された素子を備えた電子部品装置。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

**【発明の属する技術分野】** 本発明は、厳しい信頼性を要求される素子が高密度実装された半導体装置の封止用に特に好適な、貯蔵安定性に優れた封止用エポキシ樹脂成形材料、及びこの成形材料で封止した素子を備えた電子部品装置に関する。

**【0002】**

**【従来の技術】** トランジスタ、IC、LSI、VLSI 等の電子部品装置の素子封止の分野では、金属、ガラス、セラミックス等を用いたハーメチック封止と樹脂封止の 2 タイプがあるが、前者は気密性に優れるものの高価であり、後者は安価で生産性、信頼性に優れることから、現在では樹脂封止が主流となり、エポキシ樹脂成形材料が広く用いられている。この理由としては、エポキシ樹脂が電気特性、耐湿性、耐熱性、機械的特性、インサート品との接着性などの諸特性にバランスがとれてい

るためである。

**【0003】** 近年、電子部品装置の小型・軽量化、高性能・高機能化を図るために素子の高密度実装化、配線の微細化、多層化、多ピン化、素子のパッケージに対する占有面積増大等が進んでいる。これに伴い、電子部品装置は、DIP (Dual Inline Package)、PGA (Pin Grid Array) 等の従来のピン挿入型のパッケージから、QFP (Quad Flat Package)、SOP (Small Outline Package)、SOJ (Small Outline J-lead package)、BGA (Ball Grid Array)、CSP (Chip Size Package) 等の表面実装型のパッケージへ主流が移行し、小型薄型化したTSOP (Thin Small Outline Package)、TQFP (Thin Quad Flat Package)、より一層の高密度化、多機能化したCSP (Chip Size Package)、マルチチップパッケージ、ウエハレベルCSP、積層パッケージ等が開発されている。表面実装型の電子部品装置は、従来のピン挿入型のものと実装方法が異なっている。すなわち、ピン挿入型パッケージはピンを配線板に挿入した後、配線板裏面からはんだ付けを行うため、パッケージが直接高温にさらされることがなかった。しかし表面実装型ICは配線板表面に仮止めを行い、はんだバスやリフロー装置などで処理されるため、直接はんだ付け温度 (リフロー温度) にさらされる。この結果、パッケージに用いられる封止用成形材料の接着力が弱いと、電子部品装置を構成する封止用エポキシ樹脂成形材料、素子、リードフレーム、基板等の熱膨張係数の違いによって発生する熱応力や、パッケージが吸湿した場合に吸湿水分が気化して発生する蒸気圧によって、素子、リードフレーム等のインサート品と封止用成形材料との間で剥離が発生し、パッケージクラック、チップ損傷、半田付け不良の原因となる。このため、封止用エポキシ樹脂成形材料のより一層の高性能化が求められている。

**【0004】**

**【発明が解決しようとする課題】** そこで、最近の封止用エポキシ樹脂成形材料では様々な改良が試みられている。例えば、封止用エポキシ樹脂成形材料とインサート品との接着性を高めかつ低吸湿化するために、ビフェニル型エポキシ樹脂やフェノール・アラルキル樹脂硬化剤を用いる手法、吸湿率低減のために無機充填剤を増量する手法、封止用エポキシ樹脂成形材料の熱膨張係数を小さくしてチップに近づけ熱応力を低減するために、形状、粒度分布、比表面積等を調整した最密充填型の無機充填剤を多量に配合する手法等が提案されている。しかしながら、これらの手法による封止用エポキシ樹脂成形材料では、原材料特性、保管条件等の変動によって、流動性、硬化性、離型性等の成形性、接着性、成形品の特に高温における強度及び弾性率などが変動し、未充填、離型、外観不良等の成形不良、耐温度サイクル性等の信頼性に問題を生じることがあり、その問題解決、すなわち貯蔵安定性の向上が強く望まれていた。

【0005】本発明はかかる状況に鑑みなされたもので、流動性、硬化性、離型性等の成形性、接着性、高温における曲げ強度、曲げ弾性率等の機械的特性などの特性変動が少なく、貯蔵安定性に優れた封止用エポキシ樹脂材料、及びこれにより封止した素子を備えた電子部品装置を提供しようとするものである。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】発明者らは上記の課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、封止用エポキシ樹脂成形材料に、特定の粒度分布、比表面積、表面シラノール基濃度を有する溶融シリカを特定量を配合することにより上記の目的を達成しうることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち、本発明は、(1) (A) エポキシ樹脂、(B) 硬化剤、(C) 硬化促進剤、及び (D) 無機充填剤を必須成分とし、無機充填剤 (D) が、

- a. 平均粒径が  $1 \sim 30 \mu\text{m}$ 、
- b. 粒径  $100 \mu\text{m}$  以上の成分が 0.1 重量%以下、
- c. 粗粒画分及び細粒画分を除いた中間画分の 60 重量%以上が RRS 粒度線図にプロットしたときの勾配  $n$  が 0.60 $\sim$ 1.00 の粒度分布、
- d. 比表面積が  $5 \text{ m}^2/\text{g}$  以下、及び
- e. 表面のシラノール基濃度が  $1.5 \text{ 個}/\text{nm}^2$  以下の溶融シリカであって、無機充填剤 (D) の配合量が封止用エポキシ樹脂成形材料に対して 78 $\sim$ 96 重量%である、封止用エポキシ樹脂成形材料、(2) (A) 成分がビフェニル型エポキシ樹脂を含有する上記 (1) 記載の封止用エポキシ樹脂成形材料、(3) (B) 成分がフェノール・アラルキル樹脂を含有する上記 (1) 又は (2) 記載の封止用エポキシ樹脂成形材料、(4) (C) 成分の硬化促進剤が有機リン化合物である上記 (1) $\sim$ (3) のいずれかに記載の封止用エポキシ樹脂成形材料、(5) 陰イオン交換体 (E) をさらに含有する上記 (1) $\sim$ (4) のいずれかに記載の封止用エポキシ樹脂成形材料、及び (6) (E) 成分の陰イオン交換体がハイドロタルサイト、及び/又はアンチモン、ビスマス、ジルコニウム、チタン、スズ、マグネシウム及びアルミニウムから選ばれる元素の含水酸化物の少なくとも 1 種である上記 (5) 記載の封止用エポキシ樹脂成形材料、並びに (7) 上記 (1) $\sim$ (6) のいずれかに記載の封止用エポキシ樹脂成形材料により封止された素子を備えた電子部品装置、に関する。

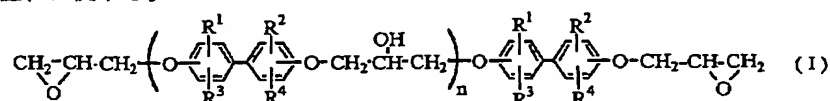
#### \* 【0008】

【発明の実施の形態】本発明において用いられる (A) 成分のエポキシ樹脂は、封止用エポキシ樹脂成形材料に一般に使用されているもので特に制限はないが、例えば、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂をはじめとするフェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシン、カテコール、ビスフェノール A、ビスフェノール F 等のフェノール類及び/又は  $\alpha$ -ナフトール、 $\beta$ -ナフトール、ジヒドロキシナフタレン等のナフトール類とホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、サリチルアルデヒド等のアルデヒド基を有する化合物とを酸性触媒下で縮合又は共縮合させて得られるノボラック樹脂をエポキシ化したもの、ビスフェノール A、ビスフェノール F、ビスフェノール S、ビスフェノール A/D 等のジグリシジルエーテル、アルキル置換又は非置換のビフェノールのジグリシジルエーテルであるビフェニル型エポキシ樹脂、フェノール類及び/又はナフトール類とジメトキシパラキシレン又はビス (メトキシメチル) ビフェニルから合成されるフェノール・アラルキル樹脂のエポキシ化物、スチルベン型エポキシ樹脂、ハイドロキノン型エポキシ樹脂、フタル酸、ダイマー酸等の多塩基酸とエピクロロヒドリンの反応により得られるグリシジルエステル型エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタン、イソシアヌル酸等のポリアミンとエピクロロヒドリンの反応により得られるグリシジリアミン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンとフェノール類の共縮合樹脂のエポキシ化物、ナフタレン環を有するエポキシ樹脂、トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、トリメチロールプロパン型エポキシ樹脂、テルペン変性エポキシ樹脂、オレフィン結合を過酢酸等の過酸で酸化して得られる線状脂肪族エポキシ樹脂、脂環族エポキシ樹脂、及びこれらのエポキシ樹脂をシリコン、アクリロニトリル、ブタジエン、イソブレン系ゴム、ポリアミド系樹脂等により変性したエポキシ樹脂などが挙げられ、これらを単独で用いても 2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0009】中でも耐リフロー性及び硬化性の観点からビフェニル型エポキシ樹脂が好ましく、下記一般式

(I) で示されるビフェニル型エポキシ樹脂がより好ましい。

#### 【化 1】

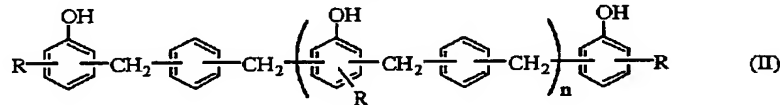


(ここで、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$  は水素原子及び炭素数 1 $\sim$ 10 の置換又は非置換の一価の炭化水素基から選ばれ、全てが同一でも異なってもよい。 $n$  は 0 $\sim$ 3 の整数を示す。)

上記一般式 (I) で示されるビフェニル型エポキシ樹脂を例示すると、4, 4'-ビス (2, 3-エポキシプロポキシ) ビフェニル又は 4, 4'-ビス (2, 3-エポキシプロポキシ) -3, 3', 5, 5'-テトラメチル

ビフェニルを主成分とするエポキシ樹脂、エピクロロヒドリンと 4, 4'-ビフェノール又は 4, 4'-(3, 3', 5, 5'-テトラメチル)ビフェノールとを反応させて得られるエポキシ樹脂等が挙げられる。中でも 4, 4'-ビス(2, 3-エポキシプロポキシ)-3, 3', 5, 5'-テトラメチルビフェニルを主成分とするエポキシ樹脂が好ましい。ビフェニル型エポキシ樹脂を使用する場合、その配合量は、その性能を発揮するためにエポキシ樹脂全量に対して 30 重量%以上とすることが好ましく、50 重量%以上がより好ましく、70 重量%以上がさらに好ましい。

【0010】本発明において用いられる (B) 成分の硬化剤は、封止用エポキシ樹脂成形材料に一般に使用されているもので特に制限はないが、例えば、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂をはじめとするフェノール、クレゾール、レゾルシン、カテコール、ビスフェノール A、ビスフェノール F、フェニルフェノール\*



(ここで、R は水素原子及び炭素数 1~10 の置換又は非置換の一価の炭化水素基から選ばれ、n は 0~10 の整数を示す。)

フェノール・アラルキル樹脂を用いる場合、その配合量は、その性能を発揮するために硬化剤全量に対して 30 重量%以上とすることが好ましく、50 重量%以上がより好ましく、70 重量%以上がさらに好ましい。

【0012】(A) 成分のエポキシ樹脂と (B) 成分の硬化剤との当量比、すなわち、エポキシ樹脂中のエポキシ基数/硬化剤中の水酸基数の比は、特に制限はないが、それぞれの未反応分を少なく抑えるために 0.5~2 の範囲に設定されることが好ましく、0.6~1.5 がより好ましい。成形性、耐リフロー性に優れる封止用エポキシ樹脂成形材料を得るためには 0.8~1.2 の範囲に設定されることがさらに好ましい。

【0013】本発明において用いられる (C) 成分の硬化促進剤は、封止用エポキシ樹脂成形材料に一般に使用されているもので特に制限はないが、例えば、1, 8-ジアザービシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7, 1, 5-ジアザービシクロ(4, 3, 0)ノネン、5, 6-ジブチルアミノ-1, 8-ジアザービシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7 等のシクロアミジン化合物及びこれらの化合物に無水マレイン酸、1, 4-ベンゾキノ、2, 5-トルキノ、1, 4-ナフトキノ、2, 3-ジメチルベンゾキノ、2, 6-ジメチルベンゾキノ、2, 3-ジメトキシ-5-メチル-1, 4-ベンゾキノ、2, 3-ジメトキシ-1, 4-ベンゾキノ、フェニル-1, 4-ベンゾキノ等のキノ化合物、ジアゾフェニルメタン、フェノール樹脂等の  $\pi$  結合をもつ

\*ール、アミノフェノール等のフェノール類及び/又は  $\alpha$ -ナフトール、 $\beta$ -ナフトール、ジヒドロキシナフタレン等のナフトール類とホルムアルデヒド等のアルデヒド基を有する化合物とを酸性触媒下で縮合又は共縮合させて得られる樹脂、フェノール類及び/又はナフトール類とジメトキシパラキシレン又はビス(メトキシメチル)ビフェニルから合成されるフェノール・アラルキル樹脂などが挙げられ、これらを単独で用いても 2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0011】中でも、耐リフロー性及び低吸湿性の観点からはフェノール・アラルキル樹脂が好ましく、下記一般式 (II) で示されるフェノール・アラルキル樹脂がより好ましい。下記一般式 (II) の R が水素原子で、n の平均値が 0~8 であるフェノール・アラルキル樹脂がさらに好ましく、具体例としては、p-キシリレン型ザイロック、m-キシリレン型ザイロック等が挙げられる。

#### 【化 2】

化合物を付加してなる分子内分極を有する化合物、ベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール等の 3 級アミン化合物及びこれらの誘導体、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール化合物及びこれらの誘導体、トリブチルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリス(4-メチルフェニル)ホスフィン、ジフェニルホスフィン、フェニルホスフィン等の有機ホスフィン、及びこれらの有機ホスフィンに無水マレイン酸、上記キノ化合物、ジアゾフェニルメタン、フェノール樹脂等の  $\pi$  結合をもつ化合物を付加してなる分子内分極を有する化合物等の有機リン化合物、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、トリフェニルホスフィンテトラフェニルボレート、2-エチル-4-メチルイミダゾールテトラフェニルボレート、N-メチルモルホリントテトラフェニルボレート等のテトラフェニルボロン塩及びこれらの誘導体などが挙げられ、これらを単独で用いても 2 種以上を組み合わせ用いてもよい。中でも成形性の観点から、有機リン化合物が好ましく、有機ホスフィン及び有機ホスフィンとキノ化合物との付加物がより好ましく、トリフェニルホスフィン、トリス(4-メチルフェニル)ホスフィン、トリス(4-メトキシフェニル)ホスフィン等の第三ホスフィンと p-ベンゾキノ、1, 4-ナフトキノ等のキノ化合物との付加物がさらに好ましい。

【0014】(C) 成分の硬化促進剤の配合量は、硬化促進効果が達成される量であれば特に制限されるもので

はないが、エポキシ樹脂 (A) に対して 0.1~10 重量%が好ましく、より好ましくは 1~5 重量%である。0.1 重量%未満では短時間での硬化性に劣る傾向があり、10 重量%を超えると硬化速度が速すぎて良好な成形品を得ることが困難になる傾向がある。

【0015】本発明において用いられる (D) 成分の無機充填剤は、平均粒径が 1~30  $\mu\text{m}$ 、粒径 100  $\mu\text{m}$  以上の成分が 0.1 重量%以下、粗粒画分及び細粒画分を除いた中間画分の 60 重量%以上が RRS 粒度線図にプロットしたときの勾配  $n$  が 0.60~1.00 の粒度分布を有し、比表面積が 5  $\text{m}^2/\text{g}$  以下で、表面のシラノール基濃度が 1.5 個/ $\text{nm}^2$  以下の熔融シリカである。無機充填剤 (D) の平均粒径は、1~30  $\mu\text{m}$  であることが必要であり、2~20  $\mu\text{m}$  が好ましく、5~15  $\mu\text{m}$  がより好ましい。平均粒径が 1  $\mu\text{m}$  未満では増粘作用が大きくなって高充填が困難になる傾向があり、30  $\mu\text{m}$  を超えると封止用エポキシ樹脂成形材料の狭い隙間への含浸性が悪くなって未充填やワイヤ変形等の問題を起こしやすくなる傾向がある。無機充填剤 (D) は粒径 100  $\mu\text{m}$  以上の成分が 0.1 重量%以下であることが必要であり、75  $\mu\text{m}$  以上の成分が 0.1 重量%以下であることが好ましい。粒径 100  $\mu\text{m}$  以上の成分が 0.1 重量%を超えると、狭い隙間への含浸性が悪くなって未充填やワイヤ変形等の問題を起こしやすくなる傾向がある。

【0016】無機充填剤 (D) は、粗粒画分及び細粒画分を除いた中間画分の 60 重量%以上が RRS 粒度線図 (「粉体工学ハンドブック」第 51~52 頁参照、朝倉書店発行、1965 年) にプロットしたときの勾配  $n$  が 0.60~1.00 の粒度分布を有することが必要である。この勾配  $n$  が 1.00 を超えると粒度分布が狭くなり最大充填率が上がらないため、封止用エポキシ樹脂成形材料の粘度が上昇し流動性が低下する傾向がある。また、勾配  $n$  が 0.60 の値は、平均粒径が 1~30  $\mu\text{m}$  で粒径 100  $\mu\text{m}$  以上の成分が 0.1 重量%以下の無機充填剤がとり得るほぼ最小値である。ここで、例えば、無機充填剤の粗粒画分及び細粒画分を除いた中間画分の 60 重量%とは、粗粒画分 20 重量%及び細粒画分 20 重量%を除いた中間画分 60 重量%を示す。RRS 粒度線図にプロットしたときの勾配  $n$  が 0.60~1.00 を示す上記の中間画分が 60 重量%未満になると、本発明における効果が得られない。一般に原石を粉碎して製造した無機充填剤はその粒度分布を RRS 粒度線図にプロットするとほぼ直線を示すといわれているが、その直線の勾配  $n$  が大きいほど粒度分布が狭く、勾配  $n$  が小さいほど粒度分布が広いことを示す。粒度分布が広い場合は、大きな粒子の隙間に小さな粒子が介在し、さらに、その隙間に、より小さな粒子が介在する。従って、粒度分布が広いほど、すなわち勾配  $n$  が小さいほど、無機充填剤の最大充填率は高くなり、無機充填剤は最密充

填する。最大充填率の高い無機充填剤ほど、封止用エポキシ樹脂成形材料に配合した場合の増粘作用が小さく、同じ樹脂粘度で高充填の封止用エポキシ樹脂成形材料を得ることができる。

【0017】無機充填剤 (D) の比表面積は、5  $\text{m}^2/\text{g}$  以下であることが必要で、2  $\text{m}^2/\text{g}$  以下が好ましい。比表面積が 5  $\text{m}^2/\text{g}$  を超えると、樹脂成分との接触面積が大きくなり、封止用エポキシ樹脂成形材料への増粘作用が大きくなって高充填が困難になる傾向がある。無機充填剤 (D) の表面のシラノール基濃度は、1.5 個/ $\text{nm}^2$  以下であることが必要で、1.2 個/ $\text{nm}^2$  以下が好ましい。シラノール基濃度が 1.5 個/ $\text{nm}^2$  を超えると、配合成分、保管条件によっては、シラノール基と樹脂、硬化剤、硬化促進剤、水分等との相互作用によって、封止用エポキシ樹脂成形材料の貯蔵安定性、流動性、硬化性、離型性等の成形性、接着性、高温における強度及び弾性率等の機械的強度等が変動し、信頼性が低下する傾向がある。本発明においては線膨張係数低減の観点から熔融シリカを用いるが、熔融シリカの表面には、通常多量のシラノール基が存在する。熔融シリカ表面のシラノール基濃度を 1.5 個/ $\text{nm}^2$  以下にする手法としては特に制限はないが、例えば、熔融シリカの保管条件を調整して吸湿防止を行う方法、使用直前に 300℃以上の温度で加熱処理する手法等が簡便な手法として挙げられる。無機充填剤表面のシラノール基濃度は、例えば、昇温加熱法 (近藤精一著、表面、第 14 巻第 8 号-9、第 419~426 頁、1976 年)、シーア法 (George W. Sears Jr., Analytical Chemistry, 第 28 巻第 12 号、第 1981-1983 頁、1956 年) 等の定量分析により測定できる。上記に規定される本発明の無機充填剤は、公知の各種無機充填剤を必要に応じて配合、調製することにより得ることができる。

【0018】無機充填剤 (D) の配合量は、封止用エポキシ樹脂成形材料に対して 78~96 重量%に設定されることが必要で、85~96 重量%が好ましい。78 重量%未満では熱膨張係数や吸湿率低減効果が小さく耐リフロー性、耐温度サイクル性等の信頼性が不十分となる傾向がある。96 重量%を超えると粘度上昇が起こり、流動性が著しく低下し成形が困難になる傾向がある。

【0019】無機充填剤 (D) の形状は、流動性及び金型摩耗性の観点から球状が好ましく、無機充填剤 (D) の 20 重量%以上を球状とすることが好ましい。無機充填剤 (D) の配合量が 85~90 重量%の場合は 50 重量%以上を球状とすることがより好ましく、配合量が 90 重量%を超える場合は 80 重量%以上を球状とすることがより好ましい。

【0020】本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料は、本発明の効果が達成される範囲で、上記の熔融シリカ以外の充填剤を併用することができる。例えば、結晶シリ

力、アルミナ、ジルコン、珪酸カルシウム、炭酸カルシウム、チタン酸カリウム、炭化珪素、窒化珪素、窒化アルミ、窒化ホウ素、ベリリア、ジルコニア、ジルコン、フォステライト、ステアタイト、スピネル、ムライト、チタニア等の粉体、又はこれらを球形化したビーズ、ガラス繊維などの封止用エポキシ樹脂成形材料で一般に使用されている充填剤が挙げられ、高熱伝導性の観点からはアルミナが好ましい。さらに、難燃効果のある無機充填剤としては水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、硼酸亜鉛、モリブデン酸亜鉛等が挙げられる。これら 10 の無機充填剤は単独で用いても 2 種以上を組み合わせることで融融シリカと共に用いてもよい。

\*



( $0 < x \leq 0.5$ 、 $m$  は正の整数)

陰イオン交換体 (E) の配合量は、ハロゲンイオン等のイオン性不純物を捕捉できる十分な量であれば特に制限はないが、(A) 成分のエポキシ樹脂に対して 0.1 ~ 30 重量% が好ましく、1 ~ 10 重量% がより好ましく、2 ~ 5 重量% がさらに好ましい。配合量が 0.1 重量% 未満ではイオン性不純物の捕捉が不十分になる傾向があり、30 重量% を超えた場合それ以下に比べて効果が 20 に大差がないため経済的に不利である。

【0022】本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料には、樹脂成分と無機充填剤との接着性を高めるために、必要に応じて、エポキシシラン、メルカプトシラン、アミノシラン、アルキルシラン、ウレイドシラン、ビニルシラン等の各種シラン系化合物、チタン系化合物、アルミニウムキレート類、アルミニウム/ジルコニウム系化合物等の公知のカップリング剤を添加することができる。これらを例示すると、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス (β-メトキシエトキシ) シラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、β- (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-アニリノプロピルトリメトキシシラン、γ-アニリノプロピルメチルジメトキシシラン、γ- [ビス (β-ヒドロキシエチル) ] アミノプロピルトリエトキシシラン、N-β- (アミノエチル) -γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ- (β-アミノエチル) アミノプロピルジメトキシメチルシラン、N- (トリメトキシシリルプロピル) エチレンジアミン、N- (ジメトキシメチルシリルイソプロピル) エチレンジアミン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、N-β- (N-ビニルベンジルアミノエチル) -γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラン、ビニルト 50

\* 【0021】本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料には、IC等の半導体素子の耐湿性、高温放置特性を向上させる観点から陰イオン交換体 (E) を添加することもできる。陰イオン交換体 (E) としては特に制限はなく、従来公知のものを用いることができるが、例えば、ハイドロタルサイトや、アンチモン、ビスマス、ジルコニウム、チタン、スズ、マグネシウム、アルミニウムから選ばれる元素の含水酸化物等が挙げられ、これらを単独で又は 2 種以上を組み合わせることで用いることができる。中でも、下記一般式 (III) で示されるハイドロタルサイト及びビスマスの含水酸化物が好ましい。

【化 3】

リメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等のシラン系カップリング剤、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリス (ジオクチルパイロホスフェート) チタネート、イソプロピルトリ (N-アミノエチル-アミノエチル) チタネート、テトラオクチルビス (ジトリデシルホスファイト) チタネート、テトラ (2, 2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル) ビス (ジトリデシル) ホスファイトチタネート、ビス (ジオクチルパイロホスフェート) オキシアセートチタネート、ビス (ジオクチルパイロホスフェート) エチレンチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンシルホニルチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアグリルチタネート、イソプロピルトリ (ジオクチルホスフェート) チタネート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、テトライソプロピルビス (ジオクチルホスファイト) チタネート等のチタネート系カップリング剤などが挙げられ、これらを単独で用いても 2 種以上を組み合わせることで用いてもよい。

【0023】上記カップリング剤の配合量は、(D) 成分の無機充填剤に対して 0.05 ~ 5 重量% であることが好ましく、0.1 ~ 2.5 重量% がより好ましい。

0.05 重量% 未満ではフレームとの接着性が低下する傾向があり、5 重量% を超えるとパッケージの成形性が低下する傾向がある。

【0024】さらに、本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料には、その他の添加剤として、カルナバワックス、モンタン酸、ステアリン酸、高級脂肪酸、高級脂肪酸金属塩、モンタン酸エステル等のエステル系ワックス、ポリエチレン、酸化ポリエチレン等の酸化型又は非酸化型のポリオレフィン系ワックスなどの離型剤、シリコーンオイルやシリコーンゴム粉末等の可撓化剤、臭素化エポキシ樹脂、三酸化アンチモン、四酸化アンチモン、五酸化アンチモン等のハロゲン原子、アンチモン原子、窒素原子又はリン原子を含む公知の有機又は無機の化合物、



金属水酸化物などの難燃剤、カーボンブラック、有機染料、有機顔料、酸化チタン、鉛丹、ベンガラ等の着色剤、イミダゾール、トリアゾール、テトラゾール、トリアジン等及びこれらの誘導体、アントラニル酸、没食子酸、マロン酸、リンゴ酸、マレイン酸、アミノフェノール、キノリン等及びこれらの誘導体、脂肪酸酸アミド化合物、ジチオカルバミン酸塩、チアジアゾール誘導体等の接着促進剤などを必要に応じて配合することができる。

【0025】本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料は、各種原材料を均一に分散混合できるのであれば、いかなる手法を用いても調製できるが、一般的な手法として、所定の配合量の原材料をミキサー等によって十分混合した後、ミキシングロール、ニーダ、押出機等によって熔融混練した後、冷却、粉碎する方法を挙げることができる。成形条件に合うような寸法及び重量でタブレット化すると使いやすい。また、本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料は、各種有機溶剤に溶かして液状封止用エポキシ樹脂成形材料として使用することもでき、この液状封止用エポキシ樹脂成形材料を板又はフィルム上に薄く塗布し、樹脂の硬化反応が余り進まないような条件で有機溶剤を飛散させることによって得られるシートあるいはフィルム状の封止用エポキシ樹脂成形材料として使用することもできる。

【0026】本発明で得られる封止用エポキシ樹脂成形材料により素子を封止して得られる電子部品装置としては、リードフレーム、配線済みのテープキャリア、配線板、ガラス、シリコンウエハ等の支持部材に、半導体チップ、トランジスタ、ダイオード、サイリスタ等の能動素子、コンデンサ、抵抗体、コイル等の受動素子等の素子を搭載し、必要な部分を本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料で封止した、電子部品装置などが挙げられる。このような電子部品装置としては、例えば、リードフレーム上に半導体素子を固定し、ボンディングパッド等の素子の端子部とリード部をワイヤボンディングやバンプで接続した後、本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料を用いてトランスファ成形などにより封止してなる、DIP (Dual Inline Package)、PLCC (Plastic Leaded Chip Carrier)、QFP (Quad Flat Package)、SOP (Small Outline Package)、SOJ (Small Outline J-lead package)、TSOP (Thin Small Outline Package)、TQFP (Thin Quad Flat Package) 等の一般的な樹脂封止型IC、テープキャリアにバンプで接続した半導体チップを、本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料で封止したTCP (Tape Carrier Package)、配線板やガラス上に形成した配線に、ワイヤボンディング、フリップチップボンディング、はんだ等で接続した半導体チップ、トランジスタ、ダイオード、サイリスタ等の能動素子及び／又はコンデンサ、抵抗体、コイル等の受動素子を、本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料で封止

したCOB (Chip On Board) モジュール、ハイブリッドIC、マルチチップモジュール、配線板接続用の端子を形成した有機基板に素子を搭載し、バンプまたはワイヤボンディングにより素子と有機基板に形成された配線を接続した後、本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料で素子を封止したBGA (Ball Grid Array)、CSP (Chip Size Package) などが挙げられる。また、プリント回路板にも本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料は有効に使用できる。

【0027】本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料を用いて素子を封止する方法としては、低圧トランスファ成形法が最も一般的であるが、インジェクション成形法、圧縮成形法等を用いてもよい。封止用エポキシ樹脂成形材料が常温で液状又はペースト状の場合は、ディスペンス方式、注型方式、印刷方式等が挙げられる。また、素子を直接樹脂封止する一般的な封止方法ばかりではなく、素子に直接電子部品封止用エポキシ樹脂成形材料が接触しない形態である中空パッケージの方式もあり、中空パッケージ用の封止用エポキシ樹脂成形材料としても好適に使用できる。

#### 【0028】

【実施例】次に実施例により本発明を説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 【0029】実施例1

エポキシ樹脂としてエポキシ当量196、融点106℃のビスフェニル型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ株式会社製商品名エピコートYX-4000H）85重量部、硬化剤として軟化点70℃のフェノール・アラルキル樹脂（三井化学株式会社製商品名ミレックスXL-225）85重量部、硬化促進剤としてトリフェニルホスフィンとp-ベンゾキノンの付加物2重量部、無機充填剤として平均粒径が15 $\mu$ m、粒径100 $\mu$ m以上の成分を含まず粒径75 $\mu$ m以上の成分が0.05重量%で、粗粒面分15重量%及び細粒面分15重量%を除いた中間面分70重量%をRRS粒度線図にプロットしたときの勾配nが0.65の直線性を有し、比表面積3.5m<sup>2</sup>/gの球状溶融シリカを使用直前に800℃の電気炉で1時間加熱処理したもの（表面シラノール基濃度1.0個/nm<sup>2</sup>）1620重量部（封止用エポキシ樹脂成形材料に対して88重量%）、陰イオン交換体としてビスマスの含水酸化物（東亜合成化学工業株式会社製商品名IXE500）5重量部、カップリング剤としてγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（エポキシシラン）10重量部、離型剤としてモンタン酸エステル（クラリアント社製商品名Hoechst-Wax E）2重量部、難燃剤としてエポキシ当量375、軟化点80℃、臭素含量48重量%のビスフェノールA型ブロム化エポキシ樹脂（住友化学工業株式会社製商品名ESB-400T）15重量部、及び五酸化アンチモン15重量部、着色剤としてカーボンブラック（三菱化学株式会社製商



品名MA-100) 2重量部を配合し、混練温度80℃、混練時間10分の条件で二軸ロール混練を行い、実施例1の封止用エポキシ樹脂成形材料を作製した。

#### 【0030】実施例2

球状溶融シリカの配合量を2320重量部(封止用エポキシ樹脂成形材料に対して91重量%)とした以外は実施例1と同様にして、実施例2の封止用エポキシ樹脂成形材料を作製した。

#### 【0031】実施例3

球状溶融シリカの配合量を4690重量部(封止用エポキシ樹脂成形材料に対して96重量%)とした以外は実施例1と同様にして、実施例3の封止用エポキシ樹脂成形材料を作製した。

#### 【0032】比較例1~3

加熱処理しない球状溶融シリカ(表面シラノール基濃度6.0個/nm<sup>2</sup>)を用いたこと以外は実施例1~3と同様にして、比較例1~3の封止用エポキシ樹脂成形材料を作製した。球状溶融シリカの配合量は、比較例1は1620重量部(封止用エポキシ樹脂成形材料に対して88重量%)、比較例2は2320重量部(封止用エポキシ樹脂成形材料に対して91重量%)、比較例3は4690重量部(封止用エポキシ樹脂成形材料に対して96重量%)とした。

【0033】ここで、無機充填剤の粒度分布及び平均粒径は、シーラスレーザ回折式粉体粒度分布計(CILAS Alcatel社製タイプ715)を用いて、溶融シリカ粉末100mgを60秒間超音波振動をかけた後に測定した。比表面積はBET1点式比表面積測定装置(マイクロメリテックス社製商品名フローソープ2300)を用いて測定した。また、無機充填剤表面のシラノール基濃度はシーア法により次の通り測定した。溶融シリカ粉末4gにエタノール25mlを加えて攪拌しながら、20%(重量/容量)NaCl水溶液75mlを加え20分攪拌した後、塩酸でpH4に調整後、0.05規定のNaOH水溶液をpH9になるまで滴下し、その滴定量よりシラノール基濃度を算出した。

【0034】作製した実施例及び比較例の封止用エポキシ樹脂成形材料を、作製直後及び密封梱包をせずに25℃で10%RH又は60%RHで96時間保管した後、次の各試験により評価した。

#### (1) 溶融粘度

高架式フローテスト(株式会社島津製作所製)を用い、2gのタブレット状に成形した封止用エポキシ樹脂樹脂成形材料を180℃に加熱した金型の円管(1mmΦ×10mmL)から9.8×10<sup>5</sup>Paの圧力で押し出した時の流量速度を測定し、円管流路式により溶融粘度を算出した。

#### (2) スパイラルフロー(流動性の指標)

EMMI-1-66に準じたスパイラルフロー測定用金型を用いて、封止用エポキシ樹脂成形材料20gを180℃、6.9MPa、60秒の条件でトランスファ成形し、流動距離(cm)を求めた。

#### (3) 熱時硬度

封止用エポキシ樹脂成形材料をトランスファプレスにて180℃、6.9MPa、60秒の条件で直径30mm×厚さ3mmの円板に成形し、成形後直ちにショアD型硬度計を用いて硬度を測定した。

#### (4) 離型性

封止用エポキシ樹脂成形材料をトランスファプレスにて180℃、6.9MPa、60秒の条件でフェロ板上に直径20mm×厚さ2mmの成形品に成形し、熱板開放後フェロ板にプッシュプルゲージを取り付けて引張り、その強度(フェロ板との接着力:kg)を測定した。

#### (5) 接着性

封止用エポキシ樹脂成形材料をトランスファプレスにて180℃、6.9MPa、60秒の条件で100μm厚のアルミ箔上に127mm×12.7mm×4mmの成形品に成形し、オートグラフAGS-500A型(株式会社島津製作所製商品名)を用いて、ヘッドスピード30mm/分の条件で、10mm幅のアルミ箔を垂直方向に引き剥がし、その強度(ピール強さ:N/m)を測定した。

#### (6) 曲げ強度及び曲げ弾性率

封止用エポキシ樹脂成形材料をトランスファプレスにて180℃、6.9MPa、60秒の条件で127mm×12.7mm×4mmの角棒に成形し、オートグラフAGS-500A型(株式会社島津製作所製商品名)を用いて、支店間距離64mm、曲げ速度2mm/分の条件で、240℃の曲げ強度及び曲げ弾性率を測定した。評価結果を表1に示す。

#### 【0035】

#### 【表1】

表 1 評価結果

測 定	評 価 項 目	実 施 例			比 較 例		
		1	2	3	1	2	3
成形材料 作製直後	溶融粘度 (Pa·s)	15	30	125	18	40	150
	スライプ (cm)	115	95	45	100	80	40
	熱時硬度 ( Shore D)	82	83	83	76	76	78
	離型性 (kg)	0	0	0	0	0	0
	接着性 (N/m)	660	650	615	675	650	635
	曲げ強度 (MPa)	2.2	2.2	2.3	1.5	1.6	1.7
	曲げ弾性率 (Mpa)	1200	1250	1360	1050	1075	1130
25°C/10%RH 96h. 保管後	溶融粘度 (Pa·s)	16	31	128	20	45	180
	スライプ (cm)	113	93	45	92	70	20
	熱時硬度 ( Shore D)	82	83	83	76	76	76
	離型性 (kg)	0	0	0	0	0	0
	接着性 (N/m)	650	650	605	670	650	625
	曲げ強度 (MPa)	2.1	2.2	2.2	1.5	1.6	1.8
	曲げ弾性率 (Mpa)	1200	1230	1330	1030	1070	1125
25°C/60%RH 96h. 保管後	溶融粘度 (Pa·s)	16	32	130	25	55	300
	スライプ (cm)	110	90	43	70	50	15
	熱時硬度 ( Shore D)	80	80	81	60	62	64
	離型性 (kg)	0	0	0	1.5	1.7	2
	接着性 (N/m)	655	645	610	700	685	635
	曲げ強度 (MPa)	2.1	2.2	2.1	1.2	1.3	1.4
	曲げ弾性率 (Mpa)	1215	1250	1300	750	800	820

【0036】実施例1～3の封止用エポキシ樹脂成形材料はいずれも、無機充填剤表面のシラノール基濃度が本発明の規定範囲からはずれる比較例1～3と比較して、25°Cで10%RH又は60%RHで96時間保管した時の成形性（流動性、硬化性、離型性）、接着性、高温における機械的特性（曲げ強度、曲げ弾性率）の特性変動が少なく、貯蔵安定性に優れていることが示される。\*

20\* 【0037】

【発明の効果】本発明になる封止用エポキシ樹脂成形材料は、実施例で示したように成形性、接着性、機械的特性等の特性変動が少なく、貯蔵安定性に優れ、この封止用エポキシ樹脂成形材料を用いてIC、LSI等の電子部品を封止すれば信頼性に優れた電子部品装置を得ることができるので、その工業的価値は大である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テーマコード\* (参考)

H 0 1 L 23/31

(72) 発明者 河田 達男  
茨城県結城市大字鹿窪1772-1 日立化成  
工業株式会社下館事業所内  
(72) 発明者 金安 哲男  
茨城県結城市大字鹿窪1772-1 日立化成  
工業株式会社下館事業所内  
(72) 発明者 堀江 隆宏  
茨城県結城市大字鹿窪1772-1 日立化成  
工業株式会社下館事業所内

F ターム (参考) 4J002 CC03X CD00W CD04W CD05W  
CD06W DE048 DE288 DJ017  
EE056 EN016 EN056 EU116  
EW136 FD017 FD14X FD156  
FD208 GQ05  
4J036 AD08 AD21 AF06 AF07 AF08  
AH07 AH12 DB30 DC40 DC46  
DD07 FA02 FA05 FB07 JA07  
4M109 AA01 CA21 EA02 EA03 EB13  
EB16 EB18 EC20